

DE3023492

Publication Title:

BRANDSCHUTZKOMPONENTE, DEREN HERSTELLUNG UND
VERWENDUNG

Abstract:

Abstract not available for DE 3023492

(A1) Abstract of corresponding document: FR 2485559

(A1) Translate this text A.COMPOSES PROTECTEURS CONTRE L'INCENDIE POUR PRODUITS PRESSE, LAMIFIES A BASE DE RESINE SYNTHETIQUE, LEUR FABRICATION ET LEUR UTILISATION.B.LES RESINES DE CRESOL-OU PHENOL-RESOL SONT IMPREGNEES AVEC UN COMPOSE CONSTITUE DE 50 EN POIDS D'UN MELANGE DE DIPHENYLETHERBROME QUI CONTIENT LUI-MEME 55 A 70 EN POIDS D'HEXABROMDIPHENYLETHER, 12 A 18 EN POIDS D'HEPTABROMDIPHENYLETHER, 8 A 18 D'OCTABROMDIPHENYLETHER ET 8 A 16 EN POIDS DE DERIVES BROMES INFERIEURS DU DIPHENYLETHER, ET 16 EN POIDS DE TETRABROM-2,2-BIS (4-HYDROXIPHENYL)-PROPANE ET 34 EN POIDS DE PHOSPHATE D'ALKYLARYLE.C.CE PROCEDE A L'AVANTAGE D'AVOIR UN EFFET, AU MAXIMUM INSIGNIFIANT SUR LES PROPRIETES MECANQUES DU PRODUIT AINSI PROTEGE.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3023492 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C08 K 5/06
C 08 K 5/53
B 32 B 27/42
C 08 L 61/06

⑳ Aktenzeichen: P 30 23 492.5-43
㉔ Anmeldetag: 24. 6. 80
㉕ Offenlegungstag: 11. 2. 82



㉑ Anmelder:
Chemische Fabrik Kalk GmbH, 5000 Köln, DE

㉒ Erfinder:
Freitag, Friedrich, 5000 Köln, DE; Kerscher, Utto,
Dr.rer.nat., 5042 Erftstadt, DE; Büttgens, Walter, 5330
Königswinter, DE; Neukirchen, Ernst, 5000 Köln, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Brandschutzkomponente, deren Herstellung und Verwendung**

DE 3023492 A1

DE 3023492 A1

3023492

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Brandschutzkomponente, bestehend aus organischen Bromverbindungen und organischen Phosphorverbindungen, für Kresol- bzw. Phenol-Resolharz gebundene Schichtpreßstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus
- 5 50 Gew.-% eines Gemisches bromierter Diphenyläther, das
- 55 bis 70 Gew.-% Hexabromdiphenyläther,
12 bis 18 Gew.-% Heptabromdiphenyläther,
8 bis 18 Gew.-% Octabromdiphenyläther und
8 bis 16 Gew.-% niedrigerer Bromierungsderivate
- 10 des Diphenyläthers
- enthält,
- 16 Gew.-% Tetrabrom-2,2-bis (4-hydroxyphenyl)-propan
34 Gew.-% Alkylarylphosphat
- besteht.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung der Brandschutzkomponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der in 1,1,2,2-Tetrachloräthan oder Methylbromid gelöste Diphenyläther bei Temperaturen von 10 bis 30°C mit 6 bis 7 mol Brom pro mol Diphenyläther bromiert,
- 20 das erhaltene Reaktionsgemisch mit alkalisch wirkenden Substanzen aus der Gruppe der Natriumcarbonat, -hydrogencarbonat, Calciumhydroxid, -chloridoxid in wäßriger Lösung bzw. Suspension gewaschen und die wäßrige Phase abgetrennt wird, worauf in der verblei-
- 25 benden Lösung der Bromderivate das Tetrabrom-2,2-bis (4-hydroxyphenyl)-propan und das Alkylarylphosphat gleichmäßig verteilt und aus dem Gemisch das Lösungsmittel abdestilliert wird.

130066/0020

3023492

- 2 -

3. Verwendung der Brandschutzkomponente nach Anspruch
1, dadurch gekennzeichnet, daß diese den Harzlösungen
in Mengen von 20 bis 30 Gew.-% zugemischt werden, be-
vor diese zum Tränken des Verstärkungsmaterials ein-
gesetzt werden.

5

130066/0020

CHEMISCHE FABRIK KALK GMBH, 5000 Köln 91

Brandschutzkomponente, deren Herstellung
und Verwendung

13. Juni 1980
CE-D1/p
CFK 555

130066/0020

- 7 - 4 -

3023492

Schichtpreßstoffe werden bekanntlich durch Verpressen bei erhöhten Temperaturen von 160°C Glas- oder Textilgeweben, die mit Kresol-Resolharzen imprägniert sind oder von mit Phenol-Resolharzen getränkten Papierbahnen erhalten. Zur Herstellung solcher Schichtpreßstoffe werden die als Verstärkungsmaterial dienenden Glas- oder Textilgewebe bzw. Papierbahnen mit den Harzlösungen durch Aufstreichen, Aufspritzen oder Tauchen imprägniert und anschließend getrocknet, wobei das Harz bereits eine Vorkondensation erfährt. Die hierbei erhaltenen Bahnen werden in gleichmäßige Zuschnitte unterteilt, die in der gewünschten Anzahl aufeinandergelegt und unter einer Presse für die Dauer von 30 bis 90 min einem Druck von 80 bis 180 kp/cm² und einer Temperatur von 140 bis 180°C ausgesetzt, bis die Aushärtung des Harzes abgeschlossen ist.

Diese Schichtpreßstoffe können auch mit einer Kupferfolie kaschiert sein und in dieser Form zur Erzeugung von gedruckten Schaltungen für elektrotechnische Geräte verwendet werden. Um eine Brandgefährdung der mit solchen Schaltungen ausgerüsteten Geräte, beispielsweise durch Kurzschluß oder Funkenbildung, zu vermeiden, wird in zunehmendem Maße gefordert, die Schichtpreßstoffe solcher gedruckten Schaltungen brandgeschützt auszurüsten.

130066/0020

- 4 - 5 -

3023492

- Hierzu ist bekannt, den Harzlösungen vor dem Tränkvor-
gang Pentabromdiphenyläther in Kombination mit organi-
schen Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Diphenyl-
kresylphosphat, als Brandschutzkomponente zuzusetzen.
- 5 Um die in den von "Underwriters Laboratories Inc." un-
ter der Kurzbezeichnung UL 94 veröffentlichten "Tests
for flammability of plastic materials", 2. Auflage,
(1975) definierte Brandschutznorm V-O zu erfüllen, müs-
sen den Harzlösungen - bezogen auf die ausgehärtete
- 10 Harzmasse - etwa 30 Gew.-% dieser Brandschutzmittel zu-
gesetzt werden. Durch diese Zusätze werden aber die me-
chanischen Eigenschaften solcher Schichtpreßstoffe, ins-
besondere deren Biegefestigkeit, drastisch und in uner-
wünschtem Umfang vermindert.
- 15 Daraus ergab sich die Aufgabe, für die vorerwähnten
Schichtpreßstoffe eine Brandschutzkomponente zu suchen,
die bei zumindest gleich guter und anhaltender Brand-
schutzwirkung die mechanischen Eigenschaften der damit
brandgeschützten Schichtpreßstoffe, wenn überhaupt, nur
- 20 unwesentlich beeinflusst.

- Es wurde eine Brandschutzkomponente, bestehend aus or-
ganischen Bromverbindungen und organischen Phosphorver-
bindungen für Kresol- bzw. Phenol-Resolharz gebundene
Schichtpreßstoffe gefunden. Kennzeichnend ist für diese
- 25 Brandschutzkomponente, daß sie aus 50 Gew.-% eines Ge-
misches bromierter Diphenyläther,
- das 55 bis 70 Gew.-% Hexabromdiphenyläther
12 bis 18 Gew.-% Heptabromdiphenyläther
8 bis 18 Gew.-% Octabromdiphenyläther
- 30 8 bis 16 Gew.-% niedrigere Bromierungsderivate
des Diphenyläthers enthält,
16 Gew.-% Tetrabrom-2,2 - bis (4-hydroxyphenyl)-propan
34 Gew.-% Alkylarylphosphat
besteht.

130066/0020

3023492

- 6 -

Das Tetrabrom-2,2- bis (4-hydroxyphenyl)-propan wird vorteilhaft nach bekannten Verfahren gewonnen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkylarylphosphate, vorzugsweise das Diphenylhexylphosphat, sind als solche und in ihrer Herstellung bekannt.

5 Zur Herstellung der mit dem erfindungsgemäßen Brandschutzmittel schwer brennbar ausgerüsteten Schichtpreßstoffe werden zunächst die Kresol-Resolharze oder die Phenol-Resolharze in den für die Erzeugung von Schichtpreßstoffen üblicherweise gebräuchlichen Mengen in organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methanol, Toluol, Aceton oder in Gemischen solcher Lösungsmittel gelöst, wobei diese Lösungsmittel auch Wasser enthalten können.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Brandschutzkomponente hat es sich bewährt, zunächst den in 1,1,2,2-Tetrachloräthan oder Methyl^{en}bromid gelösten Diphenyläther bei Temperaturen von 10 bis 30°C mit 6 bis 7 mol Brom pro mol Diphenyläther zu bromieren. Da noch geringe Mengen des bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoffs in dem Reaktionsgemisch verbleiben, wird dieses mit entsprechenden Mengen an alkalisch wirkenden Substanzen, wie Natriumcarbonat, -hydrogencarbonat, Calciumhydroxid oder -chloridoxid in wässriger Lösung bzw. Aufschlämmung gewaschen, um diesen Bromwasserstoff zu entfernen. Nach Abtrennung der wässrigen Phase von der verbleibenden Lösung der Bromderivate des Diphenyläthers werden in diese das Tetrabrom-2,2-bis (4-hydroxyphenyl)-propan und das Alkylarylphosphat gleichmäßig verteilt und das Lösungsmittel aus dem Gemisch abdestilliert. Es verbleibt die erfindungsgemäße Brandschutzkomponente als klare, fließfähige Schmelze.

130066/0020

3023492

- 6 = 7 -

Die Brandschutzkomponente wird dann in Mengen von 20 bis 30 Gew.-% in die Harzlösung eingetragen und gelöst. Gegebenenfalls kann die Brandschutzkomponente vorher in einer Teilmenge des für die Harzlösung verwendeten Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches gelöst und diese Lösung dann in die Harzlösung eingerührt werden. Es entsteht so eine das Brandschutzmittel enthaltende Harzlösung, mit der die Papierbahnen bzw. Glasfaser- oder Textilgewebe nach den gebräuchlichen Methoden imprägniert und anschließend bei einer Temperatur von 100°C getrocknet werden. Diese imprägnierten und getrockneten Bahnen werden dann in Zuschnitte gleicher Größe aufgeteilt, die entsprechend der gewünschten Dicke des zu erzeugenden Schichtpreßstoffes zu Stapeln übereinandergelegt und in Pressen, vorzugsweise Etagenpressen, bei Temperaturen von 160 bis 170°C für die Dauer von 30 bis 90 min einem Druck von 80 bis 180 kp/cm² ausgesetzt werden.

Nach Öffnen der Presse wird der Preßling herausgelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der auf diese Weise erhaltene brandgeschützte Schichtpreßstoff ist in seinen mechanischen und elektrischen Eigenschaften gegenüber einem sonst gleich zusammengesetzten, aber nicht brandgeschützten Schichtpreßstoff nur unwesentlich verändert.

130066/0020

3023492

- 7-8 -

Beispiel 1 (Herstellung der Brandschutzkomponenten)

- 340 Gew.-Teile Diphenyläther werden in 1000 Gew.-Teilen 1,1,2,2-Tetrachloräthan gelöst und in diese Lösung bei einer Temperatur von 15 - 20°C 2080 Gew.-Teile Brom
- 5 eingerührt. Nach einer Nachreaktionszeit von 120 min bei gleicher Temperatur werden in das Reaktionsgemisch 500 Gew.-Teile einer 5 % Natriumcarbonat enthaltenden, wäßrigen Lösung eingerührt. Die sich aus dem ruhenden Gemisch abscheidende wäßrige Phase wird anschließend
- 10 mechanisch von der organischen Phase getrennt, in die dann 432 Gew.-Teile Tetrabrom-2,2-bis (4-hydroxyphenyl)-propan und 918 Gew.-Teile Hexyldiphenylphosphat eingerührt. Aus diesem Gemisch wird das Lösungsmittel abdestilliert, wobei als Produkt eine klare, fließfähige
- 15 Schmelze mit einem Bromgehalt von 47 Gew.-% und einem Phosphorgehalt von 3,2 Gew.-% hinterbleibt. Diese Schmelze enthält
- 50 Gew.-% eines Gemisches aus
- 20 66,2 Gew.-% Hexabromdiphenyläther,
13,8 Gew.-% Heptabromdiphenyläther,
10,0 Gew.-% Octabromdiphenyläther,
10,0 Gew.-% niedrigere Bromderivate des Diphenyläthers
- 16 Gew.-% Tetrabrom-2,2-bis (4-hydroxyphenyl)-propan,
34 Gew.-% Hexyldiphenylphosphat

130066/0020

ORIGINAL INSPECTED

- 8 - 9 -

3023492

Beispiel 2 (Herstellung der Imprägnierlösung und des
Schichtpreßstoffes sowie Vergleichsproben)

Versuch 1 (Vergleich) beschreibt nicht-brandgeschützte
Produkte,

5 Versuch 2 (Vergleich) beschreibt mit Pentabromdiphenyl-
äther und Diphenylkresylphosphat
brandgeschützte Produkte,

10 Versuch 3 (Erfindung) beschreibt mit der gemäß Beispiel
1 hergestellten Brandschutzkompo-
nente der Erfindung ausgerüstete
Produkte

Die Mengen sind in Gew.-Teilen angegeben.

		Versuch Nr.		
		1	2	3
15	<u>Imprägnierlösung</u>			
	50 %ige Lösung eines Kresol-Resolharzes in einem Gemisch aus 50 Gew.-% Aceton und 50 Gew.-% Isopropanol	100	100	100
20	Pentabromdiphenyläther		25	
	Diphenylkresylphosphat		10	
	Brandschutzkomponente der Erfindung			26
25	<u>Schichtpreßstoff</u>			
	Baumwollpapier	50	50	50
	Kresol-Resolharz	50	50	50
	Pentabromdiphenyläther		25	
	Diphenylkresylphosphat		10	
30	Brandschutzkomponente der Erfindung			26
	Gew.-% Brandschutzmittel bezogen auf Laminat	0	26	20,5

130066/0020

3023492

- 8 - 10 -

	1	2	3
<u>Brandverhalten nach UL 94</u>			
Material brennt ohne Selbstverlöschung, tropft brennend ab	+		
5 V-0, (Selbstverlöschung innerhalb von 5 sec, Material tropft nicht brennend ab)			
Selbstverlöschung nach		7 sec	2 sec
<u>physik. Eigenschaften</u>			
10 Durchschlagsspannung bei 1,5 mm Stärke nach DIN 53 481	35 kV	34 kV	35 kV
Biegefestigkeit nach DIN 53 452	81 N/mm ²	79 N/mm ²	80 N/mm ²
Oxygen-Index LOI	19	29	30,5

130066/0020